Über die Einwirkung von Ammoniak, sowie von primären und sekundären aliphatischen Aminen auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols und einige Homologe desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

vorgelegt von

Eduard Brust
aus Meppen.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1903.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Gewidmet meinem Onkel

Herrn Dechant Brust.

Theoretischer Teil.

Von A. Michaelis und Pasternack[1] wurde zuerst das Chlormethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrapols hergestellt und kurz Antipyrinchlorid genannt.

Auf grund der Bildung dieses in 5-Stellung Halogen besitzenden Körpers aus Antipyrin und Phosphoroxychlorid hielt Michaelis[2] die von Knorr wieder verworfene Betainformel des Antipyrins für wahrscheinlich. Er zeigte nämlich, dass das Antipyrinchlorid dem salzsauren Antipyrin, unter Annahme der von Knorr aufgestellten Formel, ganz analog konstituiert ist. Ersetzt man in diesem Salz die Hydroxylgruppe durch Chlor, so resultirt gerade auf Antipyrinchlorid. Dieses geht aber durch Alkali leicht in Antipyrin über, sodass an Stelle der 2 Chloratome ein zweiwertiges Sauerstoffatom getreten ist.

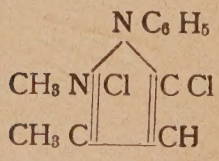
Dass diese Reaktion nicht allein beim Antipyrinchlorid stattfindet, zeigte H. Behn, indem

1) Ber. 32, 2398.
2) Annal. 293, 27.
3) Dissertation Rostock 1900.

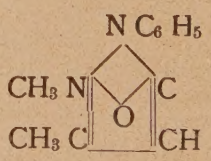
er durch Behandeln des entsprechenden Brommethylats mit alkoholischem Kali dieses in Antipyrin überführte. Anstatt nun Alkali auf das Antipyrinchlorid einwirken zu lassen, wurde die Einwirkung von Schwefelkalium, Selenkalium, von Anilin und Ammoniak von Michaelis und seinen Schülern untersucht. Es lag ja nahe, an Stelle des Sauerstoffs ein anderes zweiwertiges Element oder Radikal einzuführen. Alle diese Versuche führten zum Ziel: so liefert Antipyrinchlorid mit Schwefelkalium Thiopyrin, mit Selenkalium das Selenopyrin, Anilin gab das Anilopyrin, Ammoniak Iminopyrin.

Während Thiopyrin und Selenopyrin gut krystallisierte luftbeständige Körper vorstellen, sind Anilopyrin und Iminopyrin stark basische, leicht Wasser und Kohlensäure anziehende Körper.

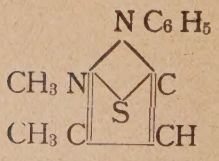
Es kommen diesen Verbindungen folgende Konstitutionsformeln zu, wenn man für die beiden Chloratome des Antipirinchlorids die entsprechenden Radikale substituiert:



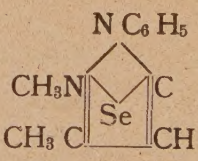
Antipyrinchlorid



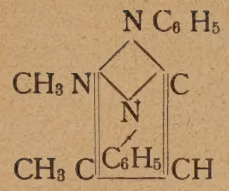
Antipyrin.



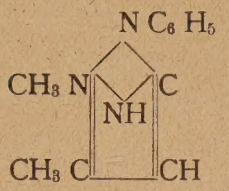
Thiopyrin



Selenopyrin

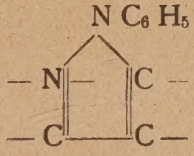


Anilopyrin

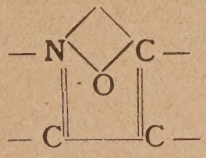


Iminoprin.

Alle diese Verbindungen haben eine der Betainformel des Antipyrins ähnliche Konstitution. Von Michaelis[1] wurde aber besonders hervorgehoben, dass der betainähnliche Ring von geringerer Bedeutung sei und dass das Wesentliche dieser Formeln die zwei Fünfringe seien, die sie enthalten nämlich einerseits einen Pyrazolring:



und andererseits einen Isoxazol- bezw. Isothiazol- oder Isoselenazolring:



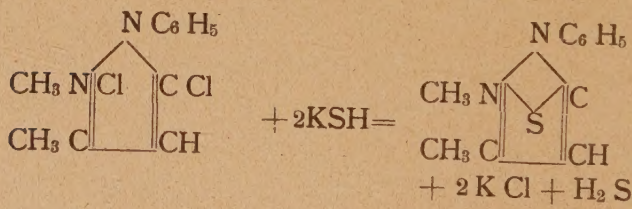
die beide durch das fünfwertige Sticksoffatom bezw. den betainähnlichen Ring zusammengehalten werden. Bezüglich der Ortsbestimmung der für die beiden Atome Chlor eingetretenen zweiwertigen Elemente

1) Annalen 320.

oder Radikale wurde die Art der Bindung mit den betreffenden Zahlen benannt, sodass z. B 1-Phenyl 2-3-Dimetyl 2-5-Tiopyrazol Thiopyrin sein würde.

Thiopyrin wurde von Michaelis und Bindewald[1] durch Zusammenbringen alkoholischer Lösungen gleicher Gewichtsteile von Antipyrinchlorid und Kaliumsulfhydrat erhalten. Es tritt sogleich Reaktion ein, unter Entwicklung einer reichlichen Menge von H_2S.

In der gleichen Weise reagiert Kaliumsulfhydrat mit dem Jodmethylat des 1-Phenyl 3-Methyl 5-Chlorpyrazols, sodass sich für die Reaktion folgende Gleichung aufstellen liess:



Das Selenopyrin, von Michaelis und Stein[2] zuerst hergestellt, wird vollkommen analog erhalten, nur werden hier Antipyrinchlorid und Selenkalium in wässriger Lösung zusammengebracht.

Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2KSeH = C_{11}H_{12}N_2Se + 2KCl + H_2S.$$

Das dem Selenopyrin entsprechende Telluropyrin hat bis jetzt noch nicht hergestellt werden können.

---

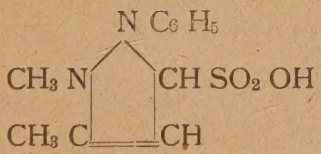
1) Ber. 32, 2378.
2) Annalen 320.

Dass im Thiopyrin und Selenopyrin die 2-5-Stellung des Schwefels resp. des Selens die wahrscheinliche ist, dafür sprechen folgende Betrachtungen:

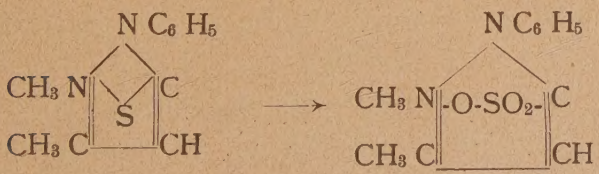
Michaelis und Bindewald[1] erhielten bei der Einwirkung vieler Oxydationsmittel, so durch Einleiten von Chlorgas in eine wässrige Lösung des Thiopyrins, ein Thiopyrintrioxyd, gemäss der Gleichung:

$$C_{11}H_{12}N_2S + 6Cl + 3H_2O = C_{11}H_{12}N_2SO_3 + 6HCl.$$

Wenn im Antipyrin das Sauerstoffatom in 5-Stellung ganz an Kohlenstoff gebunden wäre und demzufolge im Thiopyrin der Schwefel dieselbe Stellung besässe, so müsste das Trioxyd eine Säure darstellen, der folgende Konstitution zukäme:

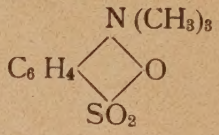


Das erhaltene Trioxyd ist aber ein ganz neutraler Körper, der sich wie ein Salz verhält. In der Tat muss man auf grund der 2—5 Formel ein solches Oxydationsprudukt erwarten:

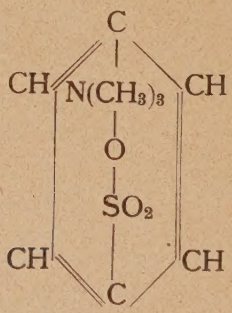


1) Annalen 320.

Eine ganz analoge Verbindung erhielt Griess[1] aus Sulfanilsäure, Kalilauge, Methylalkohol und Jodmethyl, die sogenannte Trimethyl-p-anilinsulfonsäure:



indem hier gleichfalls ein inneres Salz vorliegt, sodass im Ring ein Sauerstoffatom mit dem Stickstoffatom einerseits und der Gruppe SO_2 andrerseits verbunden ist, wie folgende Konstitutionsformel zeigt:



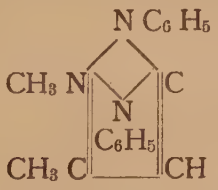
Für die 2—5-Stellung des Selenopyrins spricht die Tatsache, dass das Selenopyrin bei der Oxydation nicht etwa unter Abspaltung von Selen in Antipyrin übergeht, sondern dass sich Selenopyrintrioxyd bildet, wie Michaelis und Stein zeigten.

Die Entdeckung des Anilo- und Iminopyrins gestaltete sich nicht so einfach, sondern hat ihre

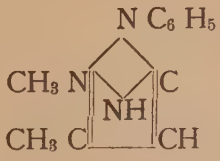
1) Ber. 12, 2116.

Geschichte. In No. 113384 der Patentschrift vom 19. Juli 1899 wurden von E. Silberstein Verbindungen beschrieben, die durch Erhitzen von Anilin resp. von Toluidin mit Antipyrin und Phosphoroxychlorid erhalten wurden. Es sollten sich diese Verbindungen vom Antipyrin in der Weise ableiten, dass an Stelle des Sauerstoffatoms des Antipyrins der zweiwertige Anilin- bezw. Toluidinrest $= NC_6H_5$ resp. $= NC_7H_7$ getreten sei.

Dieselben Verbindungen wurden von Michaelis und Gunkel[1] erhalten durch direktes Einwirken von Anilin oder Toluidin auf Antipyrinchlorid bei 200°. Da die Analysen dieser Körper mit denjenigen von Silberstein übereinstimmten, so wurde diese Verbindung Anilopyrin genannt und derselben folgende Konstitutionsformel beigelegt:



Ein diesem Anilopyrin entsprechender Körper wurde von Michaelis und Gunkel durch Einwirken von kohlensaurem Ammonium auf Antipyrinchlorid bei 200° erhalten und als Iminopyrin bezeichnet:



1) Ber. 34, 723.

Es bildet einen farblosen, gut krystallisierenden Körper, der bei 116° schmilzt.

Später zeigte Stolz,[1] dass Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 150° mit Antipyrinchlorid reagiere und so ein stark basischer Körper entstehe, der sich als Carbonat isolieren lässt und die Zusammensetzung des Iminopyrins besitzt.

Den von Michaelis und Gunkel erhaltenen Körper erkannte Stolz als das 1-Phenyl 3-Methyl 5-Amidopyrazol, welches eine CH_2-Gruppe weniger als das Iminopyrin enthält.

Dieser Körper war schon früher von Walther hergestellt, sodass sich die Identität beider Verbindungen durch einfache Vergleichung feststellen liess.

Es war demnach auch eine erneuerte Untersuchung des von Silberstein durch Einwirkung von Anilin auf Antipyrin bei Gegenwart von Phosphoroxydchlorid und von Michaelis und Gunkel direkt aus Anilin und Antipyrinchlorid erhaltenen Körpers notwendig, welche von Michaelis und Hepner[3] ausgeführt wurde.

Diese zeigten nun, dass obiger Körper 1-Phenyl 3-Methyl 5-Anilinopyrazol sei, und nicht, wie zuerst angenommen wurde 1 Phenyl 2-3-Dimethyl 2-5-Anilopyrazol. Beide Körper zeigen eine nur

1) Ber. 36, 3279
2) Journal f. pr. Chemie 55, 143.
3) Ber. 36, 3272

wenig von einander abweichende prozentische Zusammensetzung:

Anilinopyrazol:

$C_{16}\ H_{15}\ N_3$ = C. 77,11 % H. 6,02 % N. 16,50 %.

Anilopyrazol:

$C_{17}\ H_{17}\ N_3$ = C. 77,57 % H. 6,46 % N. 1597 %.

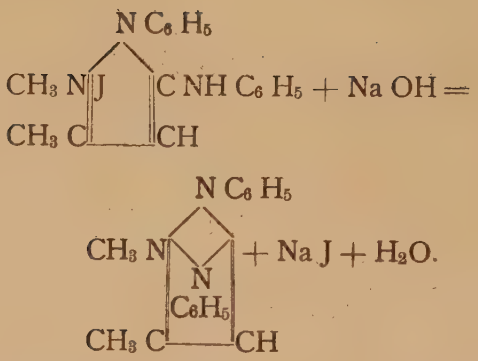
Von Michaelis und Gunkel waren gefunden:

C. 77,28 % H. 6,24 % N. 16,50 %,

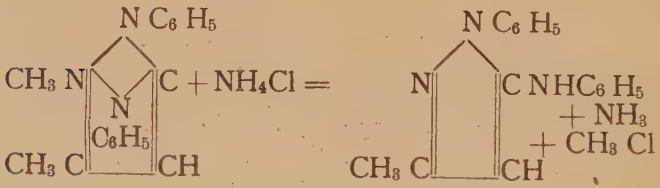
sodass diese Zahlen sich also mit beiden Formeln vereinbaren lassen.

Dagegen konnte eine sichere Entscheidung getroffen werden, wenn man Anilin auf ein höheres Antipyrinchlorid einwirken liess, als welches Propylantipyrinchlorid gewählt wurde. Wären bei der Einwirkung die beiden Chloratome durch NC_6H_5 ersetzt, so hätte ein Propylanilopyrin entstehen müssen, ganz verschieden von dem Anilopyrin, wurde dagegen das in 5-Stellung gebundene Chloratom durch NHC_6H_5 ersetzt und vom 2. N-Atom Propylchlorid abgespalten, so musste dieselbe Verbindung entstehen, wie bei der Einwirknng auf Antipyrinchlorid. Der Versuch ergab, dass bei Temperaturen von 200 ° Propylchlorid abgespalten wurde und das bei 120 ° schmelzende Anilinopyrazol resultierte.

Michaelis und Hepner zeigten weiter, dass leicht aus dem Jodmethylat des Anilinopyrazols durch Behandeln mit Natronlauge sich 1-Phenyl 2—3-Dimethyl 2—5-Anilopyrazol bilden lasse, entsprechend der Gleichung:



Der entstandene Körper zeigt stark alkalische Reaktion. Erhitzt man Anilopyrazol mit Salmiak, so entsteht glatt das Anilinopyrazol indem sich Chlormethyl abspaltet.



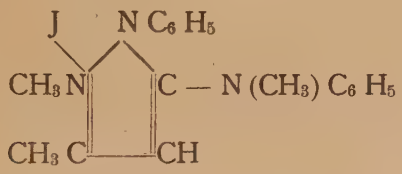
Man kann also leicht das Anilinopyrazol in Anilopyrazol und dieses wieder in Anilinopyrazol überführen.

Auf grund dieser Beobachtung war es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Antipyrinchlorid sich zunächst Anilopyrin und erst bei höherer Temperatur Anilinopyrazol bilde. Dieser Gedanke erwiess sich in der Tat als richtig.

Michaelis und Hepner erhielten durch Einwirkung der genannten Substanzen auf einander bei 125 ° leicht grosse Mengen des Anilopyrazols, das sich am besten über das jodwasserstoffsaure Salz

reinigen lässt. Anilopyrin ist eine starke Base, sie reduziert beim Kochen Silbernitratlösung, nicht so leicht Fehlings-Lösung.

Mit Jodalkylen verbindet sich Anilopyrin sehr eicht. Das Jodatom tritt an den Stickstoff, das Alkyl an den Anilinrest.



Beim Erhitzen dieser Verbindung spaltet sich Jodmethyl ab, indem das Pseudoanilinopyrazol oder 1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol entsteht.

Wie schon oben gesagt, ist von Stolz durch Einwirken von Ammoniak auf Antipyrinchlorid ein dem Anilopyrazol entsprechendes Iminopyrazol erhalten worden.

Ich erhielt nun die Aufgabe, den von Michaelis und Gunkel als 1-Phenyl 2—3-Dimethyl 2—5-Iminopyrin bezeichneten Körper genau zu untersuchen, sowie die Einwirkung von primären und sekundären aliphatischen Aminen auf Antipyrinchlorid zu studieren.

Um grössere Mengen des von Gunkel beschriebenen Körpers zu bekommen, benutzte ich an Stelle der Einschmelzröhren einen Autoclaven. Wie ich im praktischen Teil zeigen werde, gelingt es so leicht, bis zu 25 % Ausbeute zu erzielen.

Um festzustellen, ob der nach der Methode von Michaelis und Gunkel erhaltene Körper mit dem von Walther hergestellten 5-Aminopyrazol identisch sei, unterwarf ich beide Körper einer vergleichenden Untersuchung. Zur Darstellung der Walther'schen Verbindung musste ich vom Diacetonitril ausgehen, welches von Holtzwart[1] durch Einwirken von Natrium auf eine Lösung von Acetonitril in Äther erhalten wurde. Das Diacetonitril wurde nach der Angabe von Burns[2] mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin geschüttelt, wodurch sich unter Austritt von Ammoniak Dinitrilphenylhydrazon bildet:

$$\begin{array}{l} CH_3\,C:NH \\ \quad | \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CN \end{array} + NH_2 . NH\,C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_3\,C:N . NH\,C_6H_2 \\ \quad | \\ \quad CH_2\,CN \end{array} + NH_3$$

Dieses Hydrazon behandelte ich nach der von Walther[3] angegebenen Methode mit alkoholischer Salzsäure und erhielt einen bei 116° schmelzenden Körper.

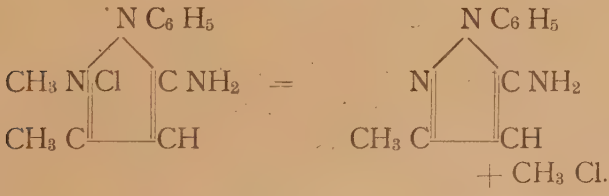
Durch die Einwirkung der Salzsäure tritt Ringschluss ein, unter Bildung eines Pyrazolderivates. Es zeigte sich nun, dass Stolz Recht hatte, und dass die Walther'sche Verbindung identisch ist mit dem aus Antipyrinchloris und kohlens. Ammoniak bei 200° erhaltenen Körper.

Beide schmelzen bei 116° und beide sieden unter gewöhnlichem Druck bei 333°.

1) Journal f. pr. Chemie 37.
2) Journal f. pr. Chemie 47, 131.
3) Journal f. pr. Chemie 55, 143.

Zur vergleichenden Untersuchung wurden die salzsauren Salze beider Körper dargestellt. Sie zeigten beide starksaure Reaktion, lösten sich leicht in Wasser und schmolzen bei 198°. Weiter versuchte ich beide Körper zu diazotieren. Dabei lieferten beide in wässriger, salzsaurer Lösung mit Natriumnitrillösung ein Nitrosoderivat, welches identisch war mit dem von Knorr[1] hergestellten 1-Phenyl-3-Methyl-4-Isonitroso-5-Pyrazolon.

Somit lag zweifellos in dem von Michaelis und Gunkel als 2—5-Iminopyrin bezeichneten Körper die Walther'sche Verbindung vor. Es muss also bei der hohen Temperatur ein Zerfall des zuerst gebildeten Iminopyrins bei Gegenwart von NH_4Cl in Chlormethyl und 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol stattgefunden haben, wie folgende Gleichung ausdrückt:



Gunkel beobachtete schon, dass bei dieser Einwirkung sich Gase bildeten, die mit grün gesäumter Flamme brannten, auch beobachtete er den fischigen Geruch nach aliphatischen Aminen. Er glaubte aber, dass das Chlormethyl von der Spaltung von Antipyrinchlorid in Chlorpyrazol und Chlormethyl herrühre. Stolz hat das von ihm dargestellte Iminopyrin genau untersucht nnd auch die Einwirkung wässriger

1) Annalen 238, 185.

Lösungen primärer aliphat. Amine auf Antipyrinchlorid studiert.

Einige dieser Körper sind von mir gleichzeitig nach derselben Darstellungsweise, erhalten worden.

Das Iminopyrin ist eine starke Base. Es bildet ein luftbeständiges Carbonat und ein gut krystallisiertes Pikrat.

Eine Reihe von Stolz hergestellter Säurederivate des Iminopyrins sind wegen ihrer stark basischen Eigenschaften von Interesse.

Aus Chlorkohlensäureester und Iminopyrin erhielt er Iminopyrin-äthylurethan. Diese Verbindung sowohl wie auch das Acetyliminopyrin bläuen rotes Lakmuspapier und bräunen Curcuma.

Das aus Benzoylchlorid erhaltene Benzoyliminopyrin bläut Lakmus, bräunt aber nicht Curcuma. Das aus Benzolsulfochlorid erhaltene Benzolsulfoiminopyrin endlich reagiert nicht mehr auf Lakmus.

Stolz erhielt ferner das 1-Phenyl-2-3-4-Trimethyl-5-Iminopyrin durch Einwirken von Ammoniak auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Chlorpyrazols. Derselbe Körper wurde auch von mir hergestellt, ebenso dessen Carbonat und Pikrat.

Durch Einwirken von 33prozentiger, wässriger Aethylaminlösung auf Antipyrinchlorid erhielt er 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-5-Aethyliminopyrin. Dieselbe Verbindung erhielt ich durch Einwirken von wasserfreiem Aethylamin auf Antipyrinchlorid. Mit Methylaminlösung erhielt Stolz die entsprechende Methylbindung.

Durch Einwirken von Methylaminlösung auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Chlorpyrazols erhielt er 1-Phenyl-2-3-4-Trimethyl-5-Methyl-Iminopyrin. Endlich erwähnt Stolz noch das 1-Phenyl-2-5-Dimethyl-3-Iminopyrin, welches er erhielt aus conc. Ammoniak und dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3-Chlor-5-Methylpyrazols. Letzteres stellte er nach der von Michaelis und Pasternack gegebenen Vorschrift für die Darstellung des Antipyrinchlorids, aus Isoantipyrin und Phosphoroxychlorid her. Die erwähnten Iminopyrine sind sämtlich stark basische Substanzen.

Das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol versuchte ich auch durch Einwirken von kohlensaurem Ammonium auf 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol direkt zu erhalten.

Indessen war das Chloratom selbst bei Temperaturen von 300°, nicht zu ersetzen. Da das Chlorpyrazol vielleicht leichter reagieren würde, wenn es auch in 4 Stellung substituiert ist, so liess ich Ammoniak auf 1-Phenyl-3-Methyl-4-Brom-5-Chlorpyrazol einwirken, ebenfalls ohne Erfolg.

O. Merz und W. Weith[1] berichten nun über die Umwandlung von Phenolen in Anilin mittels Chlorzinkammoniak. Es lag daher nahe, den Versuch zu machen, durch eine gleiche Reaktion das Chloratom in dem Chlorpyrazol durch die NH_2 Gruppe zu ersetzen.

Ein Vorversuch wurde mit Monochlorbenzol gemacht, indem dasselbe mit einem grossen Überschuss

1) Ber. XIII, 1198.

von Chlorzinkammoniak 10 Stunden auf 300° im Rohr erhitzt wurde. Es resultierte nur unverändertes Chlorbenzol; ebenso verhielt sich Chlorpyrazol. Es liess sich also das Chlorpyrazol mit Chlorzinkammoniak nicht in Aminopyrazol überführen.

Letzteres musste sich auch bilden bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorpropylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols unter Abspaltung von Propylchlorid. In der Tat verhielt sich dieses Chlorpropylat genau wie das Chlormethylat.

Das Aminopyrazol bildet eine Reihe gut charakterisierter Salze. Das salzsaure Salz ist durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser und stark saure Reaktion ausgezeichnet. Während das Platinsalz und das Pikrat gut krystallisieren, gelang es nicht, das Goldsalz in krystallisierter Form zu erhalten. Aminopyrazol ist ausgezeichnet durch die grüne Färbung, die in wässriger Lösung, Ferricyankaliumlösung der etwas Eisenchloridlösung zugefügt war, hervorruft; diese Farbenreaktion zeigt Aminopyrazol noch in einer Verdünnung von 1 : 250,000. Konz. Salpetersäure bildet ein Nitroderivat.

Essigsäureanhydrid ersetzt ein H-Atom der Amidogruppe durch den Acetylrest bei Wasserbadtemperatur.

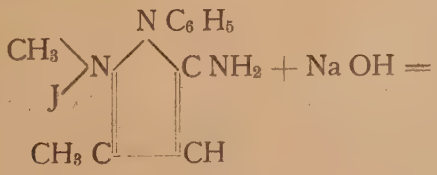
Eine Lösung von Brom in Essigsäure wirkt auf eine essigsaure Aminopyrinlösung ein unter Bildung einer Monobromverbindung. Die entsprechende Jodverbindung bildet sich beim Zusammenbringen alkoholischer Jod- und Aminopyrinlösungen.

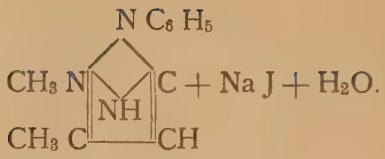
Etwas anders verhält sich das Aminopyrin gegen Chlor. Leitet man dieses Gas in eine essigsaure Lösung von Aminopyrazol, so bildet sich ein rotes, harziges Öl, welches nur schwer rein zu erhalten und wahrscheinlich so zusammengesetzt ist, dass ein H-Atom der Amidogruppe durch Chlor ersetzt ist. Lässt man auf eine essigsaure Lösung von Acetylaminopyrazol Chlor einwirken, so bildet sich glatt die Monochlorverbindung, aus welcher sich die Acetylgruppe mit konz. Salzsäure abspalten lässt.

In Chloroformlösung bewirkt Chlorgas die Bildung eines salzsauren Salzes einer Trichlorverbindung, woraus sich leicht die Base gewinnen lässt. Jodalkyle bilden mit Aminopyrin gut krystallisierende Verbindungen.

Wie das Anilinopyrazol leicht in Anilopyrazol und dieses wieder in Aminopyrazol überführt werden kann, so geht das Aminopyrin ebenso leicht in Iminopyrin über, wie dieses wieder in Aminopyrazol umzuwandeln ist. Zur Überführung in Iminopyrin stellt man zunächst das Jodmethylat des Amidopyrazols her, erwärmt dieses mit Natronlauge und zieht die abgeschiedene ölige Base mit Benzol aus.

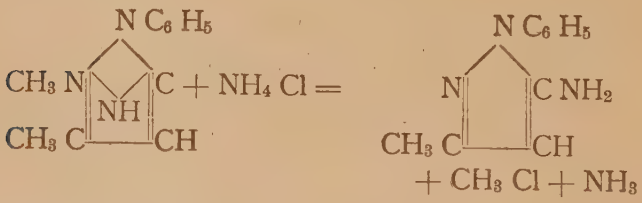
Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:





Zur Umwandlung des Iminopyrins in das Aminopyrazol hat man nur nötig, das Iminopyrin mit Chlorammonium zu erhitzen, um die in 2-Stellung gebundene Methylgruppe in Form von Chlormethyl abzuspalten.

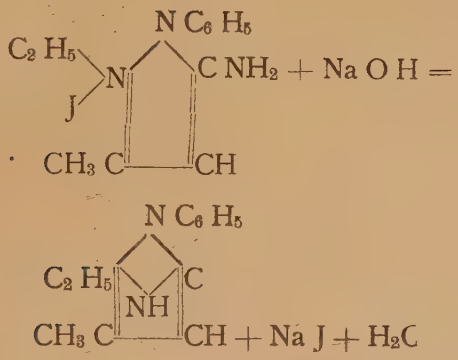
Die Reaktion lässt sich sehr gut in einem weiten Reagensglase vornehmen; das Eintreten der Reaktion macht sich bemerkbar durch die Entwicklung einer reichlichen Menge von Chlormethyl, welches beim Annähern an eine Flamme mit grüngesäumter Flamme verbrennt. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Gleichzeitig macht sich wieder der Geruch nach aliphatischen Aminen bemerkbar, die sich aus den gleichzeitig entstehenden Chlormethyl und Ammoniak bilden.

In der gleichen Weise, wie ich das Jodmethylat des 5-Aminopyrazols in das Iminopyrin überführte,

stellte ich aus dem Jodäthylat ein höheres Iminopyrin her:



Es ist gleichfalls eine starke Base, die sich durch ein gut krystallisierendes Platinsalz und Pikrat auszeichnet.

Weiter stellte ich einige Homologe des Aminopyrazols und Iminopyrins her, zunächst das 1-Phenyl-3-4-Dimethy-l5-Aminopyrazol,

Diesen Körper erhielt ich durch Einwirkung von kohlens. Ammonium auf das Jod- oder Chlormethylat des 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Chlorpyrazol bei Temperaturen von 200° und darüber. Dieses Aminopyrazol verhielt sich wie sein Homologes. Es schmilzt bei 102° und destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 336°. Es bildet dieselben Salze und und unterscheidet sich vom 1-Phenyl-3-Methyl--5-Aminopyrazol durch den niedrigen Schmelzpunkt des salzsauren Satzes, der bei 70° liegt.

Da die 4-Stellung bereits durch eine Methylgruppe besetzt ist, gibt dieses Aminopyrazol keine 4-Chlor- Brom- und Jodderivate, wohl aber eine Nitroverbindung.

Das Jodmethylat geht beim Behandeln mit Natronlauge in 1-Phenyl-2-3-4-Trimethyl-Iminopyrin über, welches mit dem von Stolz beschriebenen Körper identisch ist. Ausserdem erhielt ich dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf das entsprechende Antipyrinchlorid bei 130—140°.

Dieses Iminopyrin führte ich durch Erhitzen mit Salmiak wieder in ein Aminopyrazol über.

Das von mir hergestellte Pikrat und Platinsalz des 1-Phenyl-2-3-4-Trimethyl-Iminopyrins stimmen mit den von Stolz hergestellten Salzen überein, ebenso das Carbonat.

Des Weiteren untersuchte ich die Einwirkung von wasserfreien, primären aliphat. Aminen auf Antipyrinchlorid.

Äthylamin und Propylamin reagieren mit Antipyrinchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig, indem wahrscheinlich zunächst eine Doppelverbindung entsteht, bestehend aus einem Mol. Amin und einem Mol. Antipyrinchlorid.

Beim Erhitzen bis auf 120° im Rohr entsteht das von Stolz angeführte 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-Äthyliminopyrin, bei höherem Erhitzen erhielt ich unter Abspaltung von CH_3Cl 1-Phenyl-3-Methyl-5-Äthyl-Aminopyrazol. Derselbe Körper resultierte unter Abspaltung von Propylchlorid aus dem Chlorpropylat das 1-Phenyl-3-Methylat-5-Chlorpyrazol und Äthylamin bei 180°. Es ist eine schwache Base, die Lakmus nicht verändert. Der Körper stellt ein farbloses Öl dar, welches bei 305°

siedet. Das Jodmethylat des Aethylaminopyrazols führte ich wiederum mit Natronlauge in das 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-Äthyliminopyrin über; dieses ist, wie schon erwähnt, eine starke, lakmusbläuende, hygroskopische und Kohlensäure anziehende Base, die ein gut kystallisierendes Pikrat und Platinsalz liefert.

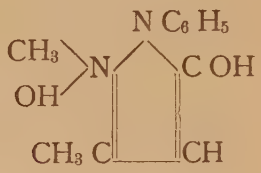
Endlich untersuchte ich noch die Einwirkung von Dimethylamin und Diäthylamin auf Antipyrinchlorid. Beim Erhitzen der beiden Componenten im zugeschmolzenen Rohr auf 150° entsteht, unter Abspaltung von Chlormethyl, 1-Phenyl-3-Methyl-5-Dimethylaminopyrazol, resp. 1-Phenyl-3-Methyl-5-Diäthylaminopyrazol.

Beide Körper sind fast farblose Öle, die sich unter gewöhnlichem Druck destillieren lassen und Platinsalze bilden.

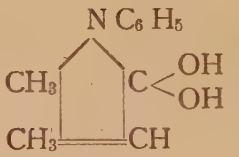
Was die Konstitution des Anilopyrins und Iminopyrins betrifft, so stehen sich, wie bei der des Antipyrins, zwei Ansichten gegenüber Stolz bevorzugt die Auffassung des Antipyrins als eines Pyrazolons in Übereinstimmung mit Knorr, und im Gegensatz zu Michaelis, der für die 2-5-Stellung eintritt Stolz schloss sich der Knorr'schen Auffassung an, weil er von Roser darauf aufmerksam gemacht wurde, dass sie einem allgemeinen Gesichtspunkt gerecht werde. Zur Begründung wird angeführt, dass Ammoniumbasen mit der Atomgruppe

$$C=N<\begin{matrix}OH\\ C_nH_{2n+1}\end{matrix}$$

unter Verschiebung des Hydroxyls und Änderung der Bindungsverhältnisse in sogenannte Pseudobasen übergehen. Nach solcher Gesetzmässigkeit soll der normale Verlauf der sein, dass die primär aus Antipyrinsalzen abgeschiedene Ammoniumbase sich unter Wanderung des Hydroxyls und Verschiebung der Doppelbindungen umlagert, indem das Antipyrin, eine Pseudobase, entsteht:



soll sich umlagern in:

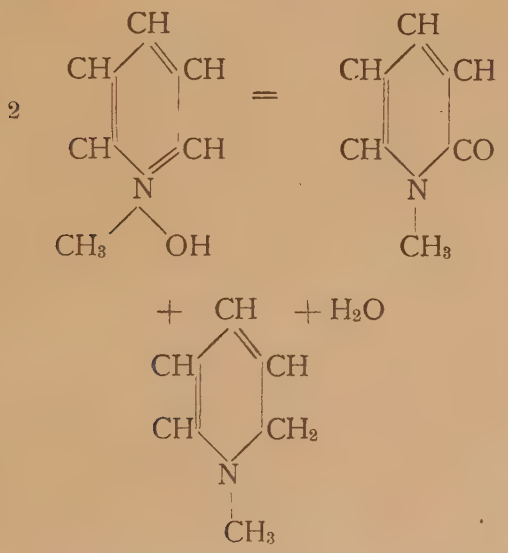


Nach Stolz erklärt sich so das Verhalten des Antipyrins bei der Salzbildung, bei der Addition von Halogenalkyl und bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid.

Um die Bildung des Antipyrinchlorids, welches das Chlormethylat des Phenyl-Methyl-Chlorpyrazols darstellt, zu erklären, soll nach ihm zunächst Ersatz des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome stattfinden und von diesen dann eines an das Stickstoffatom wandern.

Die von Roser angeführte Gesetzmässigkeit, dass die Gruppe $=C=N<^{OH}_{CnH_{2n+1}}$ nicht beständig sei, sondern sich leicht umlagere, bezieht sich wesentlich auf Derivate des Pyridins und Chinolins.

Behandelt man z. B. Methylpyridiniumjodid mit Alkalien, so bilden sich aus zwei Molekülen: n Methylpyridon und n-Methyldihydropyridin:[1]

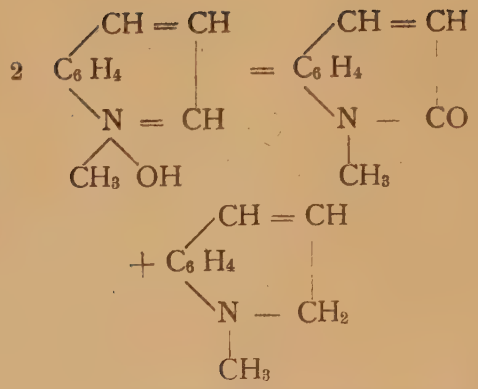


Durch Zusatz von Ferridcyankalium wird die unbeständige Dihydroverbindung auch zum Pyridon oxydiert, so dass fast quantitativ N-Methylpyridon erhalten wird.

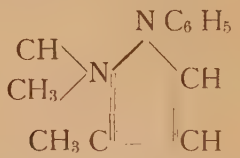
Die entsprechende Chinolinverbindung geht über in n-Methyl- α-Chinolon und n-Methyldihydrochinolin.

---

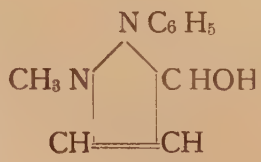
[1]) Decker, Ber. 25, 3326.



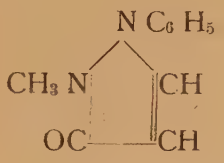
Nach der Art dieser Umsetzungen sollte man also erwarten, dass nicht, wie Roser annimmt, die Wanderung einer OH Gruppe von der 2- zur 5-Stellung stattfindet, sondern von 2- zur 3-Stellung. Lagert man an Phenylpyrazol Jodmethyl und ersetzt das Jod durch Hydroxyl, so entsteht eine Verbindung, die ebenfalls die Gruppe $= C = N\langle^{OH}_{CH_3}$ besitzt:



Wenn die Roser'sche Ansicht richtig wäre, so müsste sich diese Verbindung in eine Art sek. Alkohol umlagern, indem die OH Gruppe von der 2-Stellung zur 5-Stellung wandert, es müsste also entstehen:



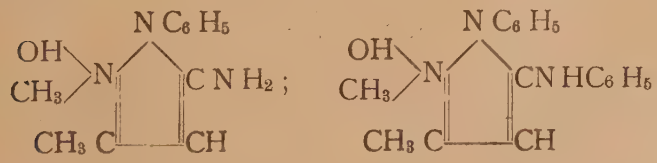
Das scheint mir aber doch sehr unwahrscheinlich zu sein. Nach den Erfahrungen in der Pyridin- und Chinolinreihe ist vielmehr die Bildung eines 3-Pyrazolons:



zu erwarten.

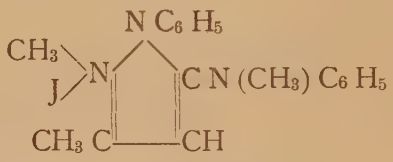
Zur sicheren Entscheidung dieser Frage ist zweifellos eine eingehende Untersuchung notwendig, die im hiesigen chemischen Institut ausgeführt wird.

Nach Michaelis sind die stark basischen Eigenschaften des Anilopyrins und Iminopyrins, sowie das Verhalten gegen Jodalkyl ein Beweis für die von ihm aufgestellte Konstitutionsformel. Nach der von Stolz und Roser angenommenen Formel ist die Basizität dieser Verbindungen ganz unerklärlich, zumal auch beim Iminopyrin die Basizität bestehen bleibt, wenn der Wasserstoff der NH Gruppe durch einen Säurerest ersetzt ist und weder das Anilinopyrazol noch das Aminopyrazol basische Eigenschaften besitzen. Nach der Formel von Michaelis erklärt sich die Basizität jedoch leicht, da dann Anilopyrin und Iminopyrin Anhydride von Ammoniumhydroxyden vorstellen, die stets basisch reagieren:



Weiter spricht, nach Michaelis, für die 2-5-Stellung das Verhalten gegen Jodalkyle.

Anilopyrin reagirt mit Jodmethyl so heftig, dass bei Anwendung grösserer Mengen explosionsartige Erscheinungen auftreten. Michaelis erklärt dieses Verhalten dadurch, dass zwischen den beiden Stickstoffatomen in 2-5-Stellung eine starke Spannung herrscht, die bei Aufnahme von Jodalkyl gelöst wird, indem die offene Verbindung:



entsteht.

Diese Beobachtungen, sowie der Umstand, dass das Iminopyrin leicht in Aminopyrin und dieses wieder in Iminopyrin überzuführen ist, bestimmen mich dazu, mich der von Michaelis ausgesprochenen Ansicht über die Konstitution des Anilopyrins anzuschliessen und für die Iminopyrine die 2-5-Stellung der NH-Gruppe der 5-Stellung vorzuziehen.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl 3-Methyl-5-Aminopyrazol.

Das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol wurde zuerst von Walther[1] durch Einwirken von alkoholischer Salzsäure auf das Dinitrilphenylhydrazon[2] erhalten. Gunkel[3] erhielt denselben Körper durch Erhitzen von Antipyrinchlorid mit kohlensaurem Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf 200°, und hielt denselben irrtümlicherweise für das 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Iminopyrazol. Das von Gunkel angegebene Verfahren zur Darstellung obiger Verbindung wurde auch zunächst von mir innegehalten, jedoch fand ich bald, dass höhere Temperaturen die Ausbeuten wesentlich verbessern. Die Einschmelzröhren wurden mit einer Mischung, bestehend aus je 3 g Antipyrinchlorid und 3 g Ammoniumkarbonat beschickt und 6 Stunden lang auf 250° erhitzt. Es ist nicht vorteilhaft, die Röhren mit mehr als 6 g des Gemisches zu beschicken, da alsdann die Gefahr des Zerspringens der Röhren zu gross ist. Auch

1) Journ. f. pr. Chemie 55, 143.
2) Burns. Journ. f. pr. Chemie 47, 131.
3) Ber. XXXIV, 723

ist darauf zu achten, dass die Röhren ganz allmählich höher erhitzt werden, da andernfalls durch eine plötzlich eintretende Reaktion Verluste durch Zertrümmerung der Röhren fast unvermeidlich sind. Als Reaktionsprodukt findet sich in den Röhren ein dickes, rotbraunes Öl, bisweilen auch nur eine harzige, rotbraune Masse, unverändertes Antipyrinchlorid, Antipyrin, Chlorammonium, kohlensaures Ammonium und das später zu besprechende Carbonat des 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Iminopyrazols.

Da das Öl von Äther aufgenommen wird, löst man den Rückstand in Wasser und äthert die Lösung mehrere Male aus. So gelingt es, den gebildeten Körper quantitativ zu isolieren. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser. Kocht man es längere Zeit mit Wasser, so geht die weitaus grösste Menge in Lösung. Von dem Rückstand wird nun abgegossen und die Lösung im Wasserbad eingedampft. Ist etwa $^2/_3$ des Wassers verdampft, so beginnt die Abscheidung einer grossen Menge braunen Öles. Jetzt ist der geeignete Augenblick gekommen, um das Ganze zur Krystallisation bei Seite zu stellen. Diese geht zuweilen sehr langsam vor sich und kann dann 48 Stunden erfordern. Man erkennt das Ende der Krystallisation daran, dass neben dicken, derben Krystallen, die sich abgeschieden haben, auch das ausgefallene Öl vollkommen erstarrt ist.

Die Krystalle sowohl, wie das erstarrte Öl werden nach dem Abpressen auf einer Tonscherbe

in heissem Toluol gelöst und der Krystallisation überlassen.

Das so erhaltene Aminopyrazol ist vollkommen rein, in der Regel aber schwach gelblich gefärbt. Um es ganz weiss, in langen, derben Nadeln zu erhalten, hat man nur nötig, dasselbe in Äther zu lösen und diesen verdunsten zu lassen.

Die Ausbeuten sind nach obiger Darstellungsweise nur gering, zumal Verluste durch Zerspringen der Röhren nicht zu vermeiden sind. Infolgedessen lag es nahe, statt der Glasröhren einen Autoklaven zu verwenden. In liebenswürdigster Weise wurde mir von Herrn Moschner, Direktor der Witteschen chemischen Fabrik in Bramow bei Rostock, ein eiserner Autoklav zur Verfügung gestellt. Derselbe hatte einen Rauminhalt von ca. 20 Litern und wurde im Ölbad erhitzt. Als Einsatzgefäss benutzte ich einen oben konisch verengten Steinguttopf und beschickte diesen mit einem innigen Gemisch, bestehend aus 300 g Antipyrinchlorid und 600 g Ammoniumkarbonat. Es wurde 6 Stunden lang erhitzt und zwar so, dass das in das Öl eintauchende Thermometer 290—300° zeigte.

Die Ausbeuten die man auf diese Weise erzielt, sind bedeutend besser und betragen bis zu 20 %. In den meisten Fällen ist es nicht notwendig, das mit Äther extrahierte Öl mit Wasser zu kochen, da es nach dem Abdestillieren des Äthers sehr schnell erstarrt.

Es gelang ferner, Aminopyrazol in kleinen Mengen aus Antipyrinchloris und kondensiertem, verflüssigten

Ammoniakgas zu gewinnen. Dabei ist jedoch eine Temperatur von über 150° notwendig und dem zufolge kann man nur ganz geringe Mengen Ammoniak in die Röhren einschliessen, da dieselben sonst schon bei schwachem Erhitzen zerspringen.

Ferner wurde folgender Versuch zur Darstellung des 5 Aminopyrazols angestellt.

In ein mit Gasleitungsrohr und Rückflusskühler versehenes Kölbchen wurde absolut trocknes Antipyrinchlorid gebracht und getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Die Temperatur wurde durch ein Ölbad auf 250° gebracht. Der Versuch war ein negativer, indem das Antipyrinchlorid zum grossen Teil in Chlormethyl und Chlorpyrazol zerfiel. Sobald Spuren Feuchtigkeit vorhanden sind, lässt sich die Bildung von Antipyrin nachweisen.

Ein Versuch, Aminopyrazol aus Antipyrinchlorid und Harustoll zu erhalten, schlug gleichfalls fehl.

Endlich wurde noch das von Michaelis und Bindewaldt hergestellte Thiopyrin mit gleichen Teilen Ammoniumkarbonat auf 200—220° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Hierbei resultierte ein gelbes Öl, das sich als das von Michaelis und Bindewaldt hergestellte Pseudothiopyrin erwies, und zwar wurde dasselbe zur Identifizirung in sein Jodäthylat übergeführt. Das Aminopyrazol ist, wie gesagt, in Wasser schwer lösslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Tolnol, Benzol, Chloroform und Essigsäure.

Es schmilzt bei 116° und lässt sich an der Luft unzersetzt destillieren. Dabei geht es als farbloses

Öl bei 333° über. Beim Abkühlen erstarrt das Destillat und zeigt dann ein körnig krystallisiertes Gefüge. Die Analyse des Aminopyrazols ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,1996 g Substanz geben 39,6 mm N. bei 10° und 762 mm.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1106 g Substanz geben 0,2804 CO_2 und 0,0664 Hw.

Berechnet:	Gefunden:
C. 69,37 %	C. 69,07 %
H. 6,36 %	H. 6,60 %
N. 24,27 %	N. 23,79 %
100,00	99,46

Bestimmung der Dampfdichte des 1-Phenyl-3-Methyl 5-Aminopyrazols.

Dieselbe wurde nach V. Meyer ausgeführt und als Heizkörper Schwefel benutzt. 0,1176 g Substanz geben 14,6 ccm Luft bei 10° und 750 mm Druck.

$$S = \frac{G\,(1 + \alpha t)\,.\,58778^{0}}{(B - w)\,.\,v.}$$

log G = 0,06041 — 1
log C = 5,76921 log (B—w) = 2,87795
log (1 + α t) = 0,02771 log v. = 1,16435

log Zähler 4,85733 log Nenner 4,04230

4,85733
4,94230

log S. 0,81503

Berechnete Dichte: 6,02
Gefundene Dichte: 6,53

1-Phenyl 3-Methyl 5-Aminopytazol gibt in wässriger, auch ganz verdünnter Lösung mit Jodkalium-Wismutjodidlösung einen intensiv roten Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser löst und beim Abkühlen in ganz feine Nadeln ausfällt. Ein sehr scharfes Reagens ist ein Gemisch von ca. 2 ccm Ferridciankaliumlösung und einem Tropfen Eisenchloridlösung: Ein Tropfen dieser Mischung erzeugt in wässriger Lösung des Aminzpyrazols noch in einer Verdünnung von 1 : 250000, eine deutliche blaue Färbung. Zur Kontrolle wurde diese Färbung verglichen mit der die unter Einhalten derselben Mengenverhältnisse, mit destilliertem Wasser hervorgerufen wurde.

Aminopyrazol reduziert ammoniakalische Silberlösung bis zur Bildung eines Silberspiels.

Fehlings-Lösung wird nicht reduziert.

Weder in der Kälte, noch beim Kochen mit konz. Natronlauge entwickelt es Ammoniak.

Gegen konz. Salzsäure erweist es sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade beständig, unter Bildung eines salzsauren Salzes.

Mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 150—160° behandelt, blieb Aminopyrazol ebenfalls unverändert. Es zersetzt sich erst beim längeren Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° im zugeschmolzenen Rohr. Hierdurch wird es völlig in eine schwarze, schwammige Masse verwandelt, die schon in der Kälte mit Natronlauge reichlich Ammoniak entwickelt.

Salze des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol.

Salzsaures Salz.

Dieses Salz erhält man leicht durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine ätherische Lösung des Aminopyrazols. Die Lösung trübt sich sogleich und es fällt ein krystallinisches schneeweisses Salz aus. Dieses wurde mit wasserfrelem Äther gewaschen und dann getrocknet. Behandelt man Aminopyrazol mit com. Salzsäure auf dem Wasserbade, so hinterbleibt beim Eindampfen zunächst eine graue, dicke Masse, die beim Reiben mit einem Glasstabe schnell fest wird und vollkommen weisse Farbe annimmt. Durch Lösen in wenig Alkohol und Zugabe von Äther lässt sich auch in dieser Weise das salzsaure Salz leicht rein erhalten. Es schmilzt bei 198°, reagiert stark sauer und löst sich leicht in Alkohol und Wasser. Es besitzt die Zusammensetzung:

$$C_{10}H_{11}N_3, HCl.$$

Chlorbestimmmung:

0,1502 Substanz gaben in wässriger, salpetersaurer Lösung nach dem Fällen mit $AgNO_3$ 0,1046 Ag Cl.

Berechnet: 16,98 % Cl. Gefunden: 17,17 %

Quecksilberchloriddoppelsalz.

Diese Verbindung fällt als weisser Niederschlag aus durch Zusatz von Sublimatlösung zu einer salzsauren Lösung des Aminopyrazols. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper. Der Analyse nach kommt ihm die Formel $C_{10}H_{11}N_3HgCl_2$ zu:

Chlorbestimmung nach Carius:

0,1236 Substanz ergaben 0,0802 Ag Cl. = 16,01 % Cl.,
Berechnet: 15,99 % Cl.

Quecksilberbestimmung:

0,2344 Substanz gaben 0,1234 Hg S. = 45,34 % Hg,
Berechnet: 45,04 % Hg.

Platinsalz.

Eine salzsaure Lösung wurde mit 10prozentiger Platinchloridlösung versetzt.

Sehr bald schieden sich feine, rotgelbe Nadeln ab, die auf einem Filter mit Wasser gewaschen wurden, bis das Waschwasser keine Chlorreaktien mehr gab. Nach dem Trocknen im Exsiccator schmolz das Salz bei 169°. In heissem Wasser ist es leicht löslich. In Alkohol ist der Körper bei schwachem Erwärmen löslich, während er von Äther nicht gelöst wird.

Dem Doppelsalz kommt die Formel zu:

$(C_{10}\,H_{11}\,N_3\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4$.

Platinbestimmung:

0,1164 gr Substanz gaben 0,0298 Pt.

Berechnet: 25,79 %: Gefunden: 25,60 %.

Goldsalz.

Zur Darstellung dieses Salzes lässt man zu einer wässrigen Aminopyrazollösung Goldchloridlösung so lange zutropfen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der ausgeschiedene rotbraune Niederschlag wird auf einem Filter solange mit Wasser gewaschen, bis

das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt, dann auf einer Tonscherbe abgepresst und bei 60° getrocknet. Es gelang nicht, das Salz in krystallisierter Form zu erhalten. Es schmilzt bei 90° und löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. Der Analyse nach besass die Verbindung die Zusammensetzung

$$C_{10} H_{11} N_3 H Cl . Au Cl_3.$$

Goldbestimmung:

0,1208 gaben 0,0460 Gold.

Berechnet: 38,40 % Au; Gefunden: 38,07 %

Ferrocyanwasserstoffsaures Salz.

Dieses Doppelsalz fiel erst nach längerem Stehenlassen als weise, grünlich schillernde Blättchen aus, als ich eine verdünnte, salzsaure Aminopyrazollösung mit Ferrocyankaliumlösung versetzte.

Beim Erhitzen im Reagensglas entwickelten sich Dämpfe, die deutlich nach Blausäure rochen. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein, indem das Wasser eine intensiv blaue Färbung annimmt. In Alkohol und Äther löst sich die Verbindung nur schwierig. Die Analyse bestätigte folgende Formel für dieses Salz:

$$(C_{10} H_{11} N_3)_2 H_4 Fe (CN)_6.$$

Eisenbestimmung.

0,1066 gr Substanz gaben 0,0145 $Fe_2 O^3$.

Berechnet: 9,96 % Fe; Gefunden: 9,47 % Fe.

Die Substanz wurde im ausgeglühten, gewogenen Tiegel verbrannt, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet und im Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Pikrinsaures Doppelsalz.

Versetzt man eine wässrige, heisse Lösung von Aminopyrazol mit heisser Pikrinsäurelösung, so krystallisiert beim Erkalten ein gelbes Doppelsalz in prachtvollen Schuppen aus. Dieses wird mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller im Exsikkator getrocknet. Die Verbindung schmilzt bei 160—162°. Sie ist in Wasser und Alkohol beim Erwärmen löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1376 gr Substanz gaben 24,4 ccm N bei 12° und 740 cm Druck.

Berechnet: 20,59 % N; Gefunden: 26,42 %

Demnach ist die Verbindung eine Doppelverbindung, bestehend aus einem Molekül Aminopyrazol und einem Mol. Pikrinsäure.

$C_{10}H_{11}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Einwirkung von Chlorkalk auf Aminopyrazol.

Das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol ist leicht in verdünnter Essigsäure löslich. Lässt man zu einer derartigen Lösung eine conc. filtrierte, wässrige Chlorkalklösung tropfen, so geht momentan eine Reaktion vor sich, wie deutlich an den sich ausscheidenden, roten Öltröpfchen zu sehen ist. Es ist vorteilhaft, einen grossen Überschuss an Chlorkalklösung zu vermeiden und nur solange dieselbe zutropfen zu lassen, bis eine Ausscheidung von Öltröpfchen nicht mehr erfolgt. Es wird dann aus-

geäthert, wobei alles Öl sich mit dunkel-roter Farbe im Äther löst. Die ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Kali einen Tag stehen gelassen, um alles Wasser zu entfernen. Alsdann wird abfiltriert und der Äther durch Destillation entfernt. Es hinterbleibt ein dickes, rotes Öl von eigentümlichem Geruche, das beim Aufbewahren sich bald zersetzt und verharzt. Der Körper löst sich in Alkohol, Äther und Toluol mit intensiv roter Farbe. Diese Eigenschaft lässt auch ganz geringe Mengen von Aminopyrazol mittels Chlorkalklösung erkennen.

Der Analyse nach war nur ein Chloratom in das Aminopyrazol eingetreten und zwar augenscheinlich an Stelle eines H-Atoms der Aminogruppe; ist nämlich in die Aminogruppe bereits ein Acetylrest eingetreten, so bildet sich die Chlorverbindung nicht. In die 4-Stellung kann das Chlor nicht getreten sein, weil das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Chlor-5-Aminopyrazol ein gut krystallisierter Körper ist.

Chlorbestimmung nach Carius.

0,1426 Substanz gaben 0,0464 AgCl.

Berechnet 17,10 % Cl. Gefunden 16,6 %.

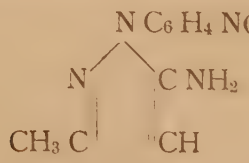
Einwirkung salpetriger Säure auf das Aminopyrazol.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminopyrazol beschränkte sich die Einwirkung nicht etwa auf die Bildung von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon, sondern sowohl in wässriger als auch alkoholi-

scher Lösung wurde die 4-Stellung angegriffen und es bildete sich 1-Phenyl-3-Methyl-4-Isonitroso-5-Pyrazolon. Dieser Körper wurde von Knorr[1] zuerst erhalten und auch von Walther[2] durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Reaktionsprodukt des Dinitrilphenylhydrazons mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Das 1-Phenyl-3-Methyl-4-Isonitroso-5-Pyrazolon bildet sich nach Knorr auch beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Nitrosoacetessigester und Phenylhydrazin. Man nimmt die Kondensation am besten in Toluol- oder Eisessiglösung vor. Am einfachsten stellt man nach Knorr den Körper aus 5 Teilen Phenylmethylpyrazolon und 2 Teilen Natriumnitritlösung unter Zugabe verdünnter Salzsäure her. Das sogleich ausfallende rote Öl wird event. durch Zugabe von Äther zum Erstarren gebracht und aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Smp. 157°.

Einwirkung von Salpetersäure auf Aminopyrazol.

1-Nitrophenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol.



Trägt man in eine Mischung, bestehend aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure und konz.

1) Knorr, Ann. Chem. 238, 185.
2) Walter. Journal f. p. Chemie 55, 144.

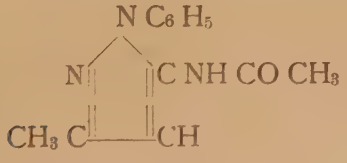
Salpetersäure, Aminopyrazol in kleinen Mengen ein, so entsteht unter Entweichen von braunroten Dämpfen eine gelbe Lösung. Diese wurde eine Stunde lang sich selbst überlassen und dann in kaltes Wasser gegossen. Die gebildete Nitroverbindung scheidet sich sogleich aus; sie wird mit Wasser gewaschen und stellt einen gelben, derben Körper vor. Er löst sich schwierig in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Es gelang nicht, ihn in deutlich krystallisierter Form zu erhalten. Er schmilzt bei 98—99°. Beim Erhitzen im Reagensglase tritt Verpuffung ein.

Stickstoffbestimmung:

0,0842 gaben 19,4 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet 25,68 % N. Gefunden 25,77 % N.

1-Phenyl-3 Methyl-5-Acetylaminopyrazol.



Lässt man auf Aminopyrazol ca. ½ Stunde lang auf dem Wasserbade Essigsäureanhydrid im Überschuss einwirken und gibt dann eine genügende Menge Wasser hinzu, sodass das überschüssige Anhydrid in die Säure übergeht, so hinterbleibt nach dem Verdunsten im Wasserbade ein gelbliches Öl, welches beim Reiben unter Wasser erstarrt und als weisser, krystallinischer Körper ausfällt. Zur

Reinigung wurde der Körper in heissem Wasser gelöst, bis zur Ausscheidung eines Öles eingedampft und dieses durch Reiben unter Wasser wieder zum Erstarren gebracht Dieses wiederholte ich dreimal. Dann wurde der Körper bei 80° getrocknet. Er schmilzt bei 110° und löst sich in Alkohol, Äther und Essigsäure. Beim Kochen mit Wasser schmilzt die Verbindung zunächst, um sich dann allmählich zu lösen.

Acetylaminopyrazol gibt mit Chlorkalklösung keine Reaktion, sodass ein Gehalt an unverändertem Aminopyrazol leicht nachzuweisen ist.

Die Verbindung wurde mit konz. Salzsäure 12 Stunden lang im siedenden Wasserbad im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde eingedampft, die ausgeschiedene Krystallmasse in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Es hatte sich salzsaures Aminopyrazol gebildet; ein ein Beweis für die Festigkeit der NH_2-Gruppe.

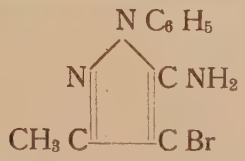
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1342 g Substanz gaben 0,3304 CO_2 und 0,0763 H_2O.

Berechnet: 66,97 % C; 6,04 % H.

Gefunden: 67,13 % C; 6,25 % H.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Brom-5-Aminopyrazol.



Lässt man zu einer Lösung von Aminopyrazol (1,0 g) in wenig verdünnter Essigsäure (5 ccm)

eine Lösung von Brom in Essigsäure zutropfen, so bemerkt man sogleich durch das Entstehen und Wiederverschwinden eines gelblichen Niederschlages, dass eine Reaktion vor sich geht. Nach genügendem Zusatz der Bromlösung erstarrt plötzlich das Ganze zu einer weissen Krystallmasse. Es ist darauf zu achten, dass man mit möglichst konzentrierten Lösungen arbeitet, weil sonst das Reaktionprodukt sich nicht so leicht ausscheidet. Der Körper wird auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Er stellt dann weisse Krystallschuppen dar, die bei 106—107° schmelzen.

Brombestimmung nach Carius.

0,1402 g Substanz gaben 0,1032 Ag Br.

Berechnet: 31,74% Br.
Gefunden: 31,24% Br.

Dass das Brom in die 4-Stellung getreten ist, geht daraus hervor, dass das 1-Phenyl-3-Methyl-3-Acetylaminopyrazol, nicht aber das noch zu beschreibende 1-Phenyl 3-4-Dimethyl, 5-Aminopyrazol die entsprechende Bromverbindung liefert.

Die Bildung des Körpers erfolgt nach folgender Gleichung: $C_{10} H_{11} N_3 + 2 Br = C_{10} H_{10} N_3 Br + HBr$. Interessant ist dass der Körper noch basische Eigenschaften besitzt. So löst er sich auf Zusatz von Salzsäure sehr leicht in Wasser und wird durch Natronlauge wieder ausgefällt.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Jod-5-Aminopyrazol.

Aminopyrazol wurde in Alkohol gelöst, und eine alkoholische Jodlösung zugetropft. Die Reaktion erkennt man daran, dass die rote Farbe der Jodlösung momentan verschwindet. Es wurde solange Jodlösung zugesetzt, bis eine nicht wieder verschwindende, braune Färbung eintrat. Ist im Verlauf einer halben Stunde die Braunfärbung wieder verschwunden, so ist noch nicht genügend Jod zugesetzt Verschwindet, selbst nach mehrstündigem Stehen, die Färbung nicht mehr, so ist die Reaktion beendet. Verdünnt man jetzt mit Wasser, sodass eine bleibende Trübung eintritt, so scheiden sich allmählich schöne, weisse, seidenglänzende Krystallschuppen ab, die mit Wasser gewaschen und auf einem Tonscherben getrocknet werden.

Auch hier arbeitet man am besten mit ganz konzentrierten Lösungen, weil sonst auf Zusatz von Wasser. die Verbindung nur schwer ausfällt. Der Körper schmilzt bei 75°, ist in Äther und Alkohol leicht löslich und löst sich beim Kochen mit Wasser indem er zunächst schmilzt.

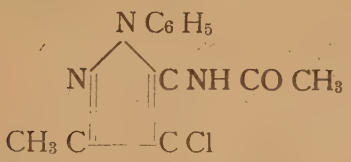
Auch diese Verbindung bildet leicht Salze, so fällt z. B. aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung sogleich ein weisses Doppelsalz aus.

Jodbestimmung:

0,1090 g Substanz gaben 0,0852 AgJ.

Berechnet: 42,47 % J.
Gefunden: 42,20 % J.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Chlor-5-Acetylaminopyrazol.



Die Darstellung des 4-Chlor-5-Aminopyrazols in wässriger oder essigsaurer Lösung gelingt nicht durch Einleiten von Chlor; es bildet sich nämlich durch die Einwirkung von Chlor auf Wasser stets etwas unterchlorige Säure, und diese reagiert mit dem Aminopyrazol in der Weise, dass Chlor an Stelle eines H-Atoms in die Aminogruppe tritt, sodass ein rotes Öl entsteht, wie bei der Einwirkung von Chlorkalklösung. Ist jedoch ein Wasserstoffatom bereits ersetzt z. B. durch die Acetylgruppe, so gelingt es ohne Schwierigkeiten glatt, ein Atom Chlor in die 4-Stellung zu bringen. Leitet man Chlor in eine essigsaure Lösung des Acetylaminopyrazols, so erstarrt das Ganze plötzlich. Man wäscht die Verbindung mit Wasser, trocknet sie auf einer Thonscherbe und löst dann in Äther. Dabei bleiben Spuren etwa gebildeten salzsauren Salzes zurück. Nach dem Verdunsten des Äthers löst man den Rückstand in Alkohol und setzt Wasser bis zur

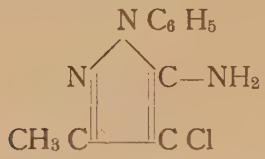
bleibenden Trübung hinzu. Es krystallisiert dann ein weisser Körper aus, der bei 132—133° schmilzt

Chlorbestimmung:

0,1286 g Substanz gaben 0,0726 Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
14,22% Cl.	13,90%.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Chlor-5-Aminopyrazol.



Vom Acetylaminopyrazol ausgehend, gelingt es leicht, diesen Körper herzustellen indem man das eben beschriebene 4-Chlor-5-Acetylaminopyrazol ½ Stunde lang im siedenden Wasserbad mit konz. Salzsäure erwärmt. Dadurch wird die Acetylgruppe abgespalten und salzsaures 4-Chlor-5-Aminopyrazol gebildet. Dieses löste ich in wenig Wasser und fügte tropfenweise Natronlauge hinzu. Die in reichlicher Menge abgeschiedene freie Verbindung wurde auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sie stellt dann weiss-gelbliche Nadeln dar, die bei 118° schmelzen. In Alkohol und Äther löst sie sich leicht.

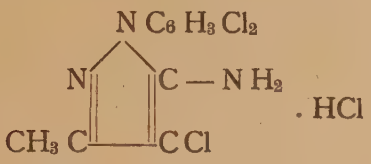
Chlorbestimmung:

0,1248 Substanz gaben 0,0862 Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
17,10% Cl.	17,06% Cl

Salzsaures Salz des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyarazoltrichlorids.

Durch längeres Einleiten von Chlor in eine Lösung von Aminopyrazol in Chloroform erhält man das salzsaure Salz eines 5-Aminopyrazoltrichlorids, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt.

Leitet man mit Wasser gewaschenes und getrocknetes Chlor in die Aminopyrazollösung, so scheidet sich schon nach einigen Blasen des genannten Gases salzsaures Aminomonochlorpyrazol ab, das bei weiteren recht langsamen Einleiten von Chlor wieder verschwindet indem wieder klare Lösung eintritt. Diese riecht jetzt intensiv nach Chlor und stösst an der Luft grosse Mengen Chlorgas aus. Beim Verdunsten derselben scheidet sich nun das oben genannte Salz als weisser Körper ab. Es kommt vor, dass beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung das zuerst gebildete salzsaure Salz nicht wieder verschwindet, zumal wenn man ganz reines Chloroform angewandt hat. Das Ende der Reaktion erkennt man dann an der intensiven Gelbfärbung des Niederschlages. In beiden Fällen resultiert derselbe Körper. Immerhin aber haben sich im letzteren Falle grosse Mengen der neuen Verbindung gelöst und es ist notwendig, um quantitative

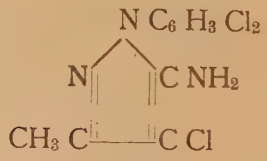
Ausbeuten zu erhalten, einige Zeit das Ganze sich selbst zu überlassen, bis alles auskrystallisiert ist. Beim Waschen mit wasserfreiem Äther wird die Verbindung ganz weiss. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein In Äther ist der Körper unlöslich, in Chloroform löst er sich sehr schwer. Von Wasser und wasserhaltigem Alkohol wird er in die freie Base unter Abspaltung von Salzsäure zerlegt.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,1302 Substanz gaben 0,2414 Ag Cl.

Berechnet: 45,37 % A; Gefunden: 45,85 %.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazoltrichlorid.



Diesen Körper erhält man, wenn man das eben besprochene Salz mit Wasser schüttelt; es tritt sogleich Dissociation ein. Der Körper scheidet sich in derber, amorpher Form, gelblich gefärbt ab und wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt. Nach dem Abpressen auf einer Tonscherbe löst man die Verbindung in wenig Alkohol und gibt einige Tropfen Wasser hinzu. Der Körper scheidet sich wieder gelblich gefärbt, amorph. ab. Löst man ihn in Äther, so resultiert nach Einleiten von Salzsäuregas wieder das besprochene salzsaure Aminopyrazol-

trichlorid, aus dem sich durch Schütteln mit Wasser die freie Base wieder gewinnen lässt.

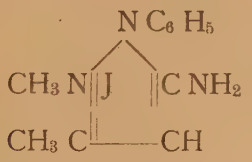
Chlorbestimmung nach Carius:

0,1216 gr Substanz gaben 0,1894 Ag Cl.

Berechnet: 38,51 % Cl. Gefunden; 38,32 % Cl

Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol.

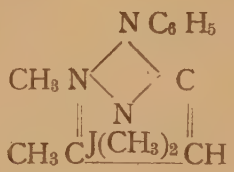
Jodmethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazols.



Durch Einwirkung von zwei Molekülen Jodmethyl erhielt Gunkel[1] auf das von ihm für das 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Iminopyrazol irrtümlicherweise gehaltene 5-Aminopyrazol bei 100° in methylalkoholischer Lösung eine dunkelbraune Lösung, die nach dem Verdunsten des Methylalkohols mit absolutem Alkohol aufgenommen und in wasserfreiem Äther eingetropft wurde. Nach längerem Stehen schieden sich braune Krystalldrusen ab. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Eintropfen in Äther wurden farblose Krystalle erhalten, die bei 182° schmolzen. Da Gunkel augenscheinlich nur kleine Mengen dieser Verbindung hatte, sodass er

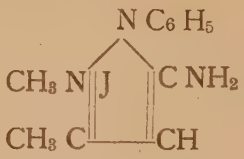
1) Inaug.-Dissert. Rostock 1902.

nur eine Jodbestimmung machen konnte, der Verbindung vielleicht auch noch Spuren Äther oder Alkohol anhafteten, so fand er zu wenig Jod, sodass er für die bei 182° schmelzende Verbindung folgende Formel aufstellte:



und dieselbe als 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Dimethylammoniumjodid bezeichnete.

Wie indessen eine Reihe von mir ausgeführte Jodbestimmungen beweisen, ist der bei 182° schmelzende Körper das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazols.



Jodbestimmungen:

Dieselben wurden mit Material angestellt, welches aus zwei verschiedenen Einwirkungsprodukten von einem resp. zwei Molekülen Jodmethyl auf ein Molekül Aminopyrazol herrührte. Smp. 182°.

I. 0,1402 gr Substanz gaben
0,1038 Ag J = 39,94 % J

II. 0,0998 gr Substanz gaben
0,0742 Ag J = 40,18 % J

III. 0,0978 gr Substanz gaben
0,0722 Ag J = 40,18 % J

IV. 0,1214 gr Substanz gaben
0,0910 Ag J = 40,44 % J

Berechnet sind: 40,31 % J

Dieses Jodmethylat des 5-Aminopyrazols wurde zur Überführung in das Chlormethylat mit Chlorsilber am Rückflusskühler gekocht, bis mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff Jod nicht mehr nachzuweisen war. Dann wurde die Lösung abfiltriert und eingedampft. Es hinterblieb ein dickes, gelbes Öl, welches, selbst bei längerem Aufbewahren, im Exsikkator nicht erstarrte. Es liefert in wässriger Lösung mit Platinchlorid ein gut krystallisiertes Platinsalz, das bei 198° schmolz.

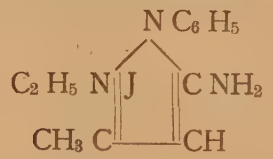
Beim Erhitzen des Chlormethylats im Destillierkölbchen spaltet sich Chlormethyl ab, kenntlich an der grünen Flammenfärbung beim Verbrennen, und es bildet sich im wesentlichen 5-Aminopyrazol. Nebenher verläuft aber eine zweite Reaktion, indem augenscheinlich ein Teil des abgespaltenen Chlormethyls die Aminogruppe angreift unter Bildung von salzsaurem Salz eines Gemisches von 5-Methylaminopyrazol und 5-Dimethylaminopyrazol.

Es destillierte nämlich ein dickes, gelbes, fadenziehendes Öl, welches stark sauer reagierte. Dasselbe wurde mit Natronlauge behandelt und die in Freiheit gesetzte Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Kalihydrat 24 Stunden

getrocknet und nach dem Abdestillieren der filtrierten Ätherlösung der Rückstand destilliert.

Es ging bei 300° ein gebliches, klares Öl über welches sich bei Kochen in Wasser löste und ammoniakal Silberlösung bis zur Spiegelbindung reduzierte. Nach kurzem Aufbewahren trübte es sich, und es schied sich ein fester Körper aus, der auf eine Tonplatte gestrichen wurde und sich nach dem Umkristallisieren aus Toluol als 1 Phenyl 3-Methyl 5-Aminopyrazol erwies.

Jodäthylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazols.



Zur Darstellung dieses Körpers liess ich gleiche Gewichtsteile Aminopyrazol und Jodäthyl auf einander einwirken und zwar 6 Stunden lang bei 110° im zugeschmolzenen Rohr. Es resultierte ein dunkelrotes Öl, welches ich in wasserfreiem Alkohol löste. Alsdann gab ich soviel absoluten Äther hinzu, dass eine bleibende Trübung entstand. Sehr bald schieden sich kleine weisse Krystalle aus, die wieder in Alkohol gelöst und mit Äther gefüllt wurden. Nach dem Waschen mit wasserfreiem Äther schmolzen die Krystalle nach dem Trocknen bei 206—207°.

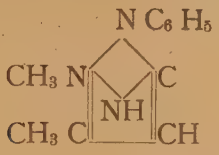
Jodbestimmung:

0,1206 g Substanz gaben 0,0854 Ag J.

Berechnet: 38,60% J.

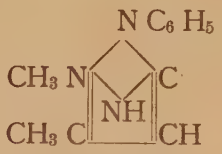
Gefunden: 38,91% J.

1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Jminopyrazol.



Das im Vorhergehenden beschriebene 5-Aminopyrazol wurde durch Einwirken von Ammoniumkarbonat oder Ammoniak auf Antipyrinchlorid bei Temperationen von 200° und darüber erhalten. Dabei bildete sich Aminopyrazol zunächst in öliger Form Lässt man die Temperatur aber bis höchstens 150° gehen, so beobachtet man in den meisten Fällen nicht die Ausscheidung eines gelblichen Öles. Hat man wässriges, 25prozentiges Ammoniak auf das Antipyrinchlorid einwirken lassen, so ist die Flüssigkeit auch nach dem Erhitzen noch vollkommen klar Beim Öffnen der Röhren lässt sich abgespaltenes Chlormethyl nicht nachweisen, auch ist ein Geruch nach aliphatischen Amnien nicht bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wurde mit Natronlange im Überschuss versetzt, wobei sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit ein gelbliches Öl abschied. Dasselbe wurde mit Benzol aufgenommen, mit Kalihydrat 24 Stunden getrocknet und dann abdestilliert. Der Rückstand ist ein gebliches, stark basisches Öl, welches nach längerem Stehen im Exsikkator allmählich fest wird Es zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an. Dabei geht es ziemlich schnell in ein luftbeständiges, weisses, festes Karbonat über. Beim Behandeln von Antipyrinchlorid mit

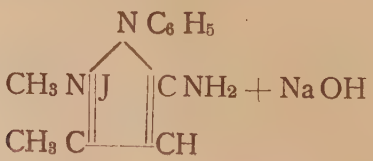
kohlensaurem Ammonium bei Temperaturen bis höchstens 150° resultiert direkt dieses Karbonat. Diese bei niederer Temperatur entstandene Base ist das 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Iminopyrazol

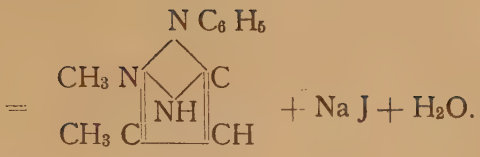


den zuerst von Stolz erhalten wurde, wie in der Einleitung ausführlich erörtert.

Der Körper steht in naher Beziehung zum 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol, da einerseits das 5-Aminopyrazol leicht in das 2-5I-minopyrazol, andererseits das 2-5-Iminopyrazol leicht in 5-Aminopyrazol übergeführt werden kann.

Zur Überführung des 5-Aminopyrazols in das 2-5-Iminopyrazol wurde das oben beschriebene Jodmethylat mit konz. Natronlauge erwärmt. Es schied sich dabei ein gebliches Öl ab, welches mit Benzol aufgenommen wurde. Die Banzollösung wurde mit Ätzkali getrocknet und die filtrierte Lösung destilliert. Die zurückbleiben ölige Base erwies sich als identisch mit dem eben besprochenen 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Iminopyrazol. Die Überführung lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



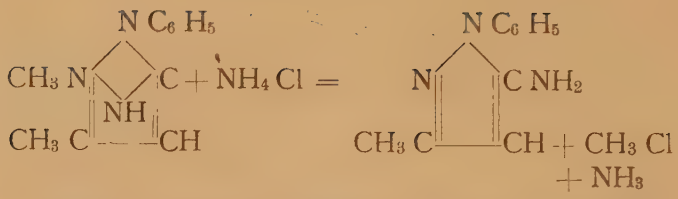


Zur Überführung des 2-5-Iminopyrazols in das 5-Aminopyrazol erhitzte ich in einem weiten Reagensglase das Iminopyrin mit viel Chlorammonium. Schon bei schwachem Erhitzen macht sich der intensive Geruch nach Ammoniak bemerkbar, und es entwickelt sich ein Gas, das sich, mit grüngesäumter Flamme verbrennend, Chlormethyl ergab. Während der Inhalt des Reagensglases vor dem Erhitzen sehr leicht in Wasser löslich war, hatten sich beim Erhitzen gelbe Öltröpfchen gebildet. die sich sehr schwer in Wasser lösten. Auch hatte sich ein Körper zugleich mit den Salmiakdämpfen verflüchtigt und sich als feiner, krystallinischer Beschlag an den kälteren Teil der Glaswandung angesetzt.

Die Krystalle sowohl, wie das Öl wurden mit Äther gelöst und die Lösung filtriert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gebliches Öl, welches keine stark basischen Eigenschaften mehr hatte und Lakmuspapier nicht bläute.

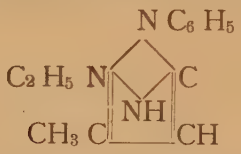
Beim Reiben mit einem Glasstabe wurde es schnell fest. Nach dem Umkrystallisieren aus Tolnol zeigte es den Schmelzpunkt 116°. Es war -5 Aminopyrazol.

Den Übergang des 2-5 Iminopyrazols in 5-Aminopyrazol demonstriert folgende Gleichung:

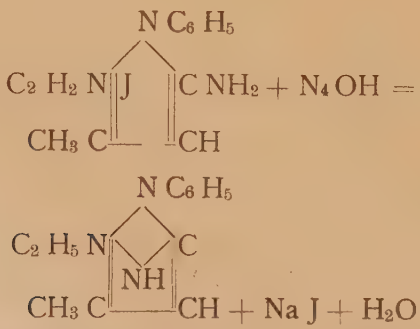


Ein Teil des Chlormethyls reagiert wahrscheinlich mit dem Ammoniak unter Bildung aliphatischer Amine.

1-Phenyl-2-Äthyl-3-Methyl-2-5-Iminopyrazol.



In der gleichen Weise, wie ich das Jodmethylat des 5-Aminopyrazols durch Natronlauge in das 1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Iminopyrazol überführte, erhielt ich aus dem Jodäthylat des 5-Aminopyrazols das 1-Phenyl-2-Äthyl-3-Methyl-2-5-Iminopyrazol nach folgender Gleichung:

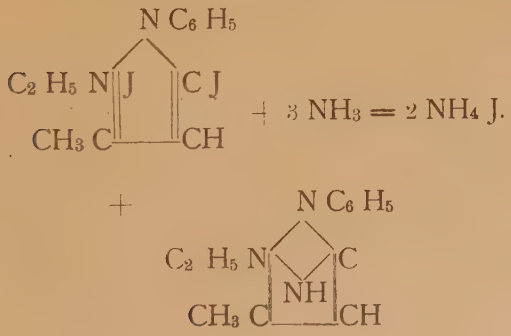


Es ist eine starke Base von öliger Natur, die Lakmus intensiv bläut und begierig Wasser und Kohlensäure anzieht.

Dieselbe Base erhielt ich auf folgende Weise: Michaelis und Parternack[1] zeigten, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol unter Bildung des Jodäthylats auch das Chloratom durch Jod ersetzt wird.

Dieses Jodäthylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Jodpyrazols erhitzte ich mit wässrigem Ammoniak 12 Stunden auf 170—180°. Bei niederer Temperatur erhielt ich keine Ausbeuten. Die Lösung versetzte ich dann mit Natronlauge und extrahierte die abgeschiedene Base mit Benzol, trocknete die Lösung mit Kalihydrat, destillierte nach dem Abfiltrieren das Benzol ab und bewahrte die zurückgebliebene Base im Exsikkator auf

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

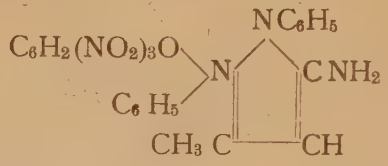


Pikrat des 1-Phenyl-2-Äthyl-3-Methyl-2-5-Iminopyrazols.

Eine kleine Menge der Base wurde in Wasser gelöst und zur filtrierten Lösung eine Pikrinsäurelösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich

1) Ber. 32, 2400.

gelbe, kleine Krystalle ab, die auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 172°. In heissem Wasser löst sich die Verbindung. Sie ist entstanden durch Anlagerung eines Moleküls Pikrinsäure an ein Molekül Iminopyrazol und besitzt demnach die Formel:



Stickstoffbestimmung:

0,1178 g Substanz gaben 20,2 ccm N bei 21° und 750 mm Druck.

Berechnet 19,53 % N. Gefunden 19,18 % N.

Platinsalz des
1-Phenyl-2-Äthyl-3-Methyl-2-4-Iminopyrazols.

Aus einer wässrigen, mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzten Lösung der 1-Phenyl-2-Äthyl-3-Methyl-2-5-Iminopyrazols fällt Platinchloridlösung ein Doppelsalz, welches auf einer Tonscherbe getrocknet wurde. Dann wurde es in heissem, absolutem Alkohol, dem einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt waren, gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen.

Sehr bald schieden sich schöne, rote Nadeln ab, die bei 192—193° schmolzen. Das Salz besitzt die Zusammensetzung: $(C_{12}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$.

Platinbestimmung:

0,1210 g Substanz gaben 0,0292 Pt.

Berechnet 24,01 % Pt.

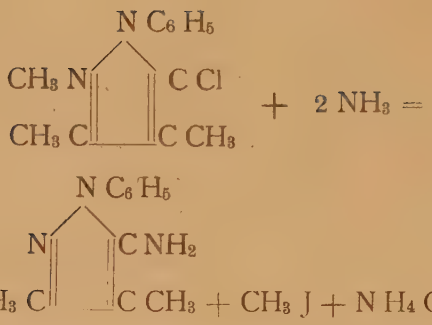
Gefunden 24,13 % Pt.

1-Phenyl-3.4-Dimethyl-5-Aminopyrazol.

Zur Darstellung dieser Verbindung diente das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Chlorpyrazols, welches von Michaelis und Voss[1] dargestellt wurde.

Man kann direkt das Jodmethcylat, wie es durch Erhitzen des genannten Chlorpyrazols mit Jodmethyl auf 110—120° erhalren wird, nach dem Abwaschen mit Äther benutzen, auch ist es nicht notwendig, dasselbe mittels Chlorsilber in das Chlormethylat überzuführen, da das Jodmethylet ebenso gut reagirt.

3 g Jodmethylet wurden mit 5 g kohlensaurem Ammonium 6 Stunden auf 250° im Einschmelzrohr erhitzt. Das Produkt aus 10 so beschickten Röhren wurde genau so behandelt, wie bei der Darstellung des 1 Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazols angegeben. Die Reaktion verläuft, unter Abspaltung von Jodmethyl resp. unter Bildung von aliphatischen Aminen, nach folgender Gleichung:



Auch hier hat sich zunächst 1-Phenzl-2-3 4-Trimethyl-2-5-Iminopyrin gebildet, welches bei der hohen Temperatur in Aminopyrin übergeht.

1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Aminopyrazol schmilzt bei 102°. Es löst sich beim Kochen in Wasser; in Toluol ist es bedeutend leichter löslich, als 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazol. Weitere Lösungsmittel sind Äther, Alkohol, Essigsäure. Es verhielt sich genau, wie sein Homologes. So destilliert es bei 336° (Quecksilberfaden ganz in Dampf), reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Erzeugung eines Spiegels und bildet eine Reihe gut charakterisierter Salze.

Stickstoffbestimmung:

0, 1322 g Substanz gaben 25,2 ccm N bei 14° und 759 mm Druck.

Berechnet: 22,45 % N.

Gefunden: 22,39 % N.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1246 g Substanz gaben 0.3236 CO_2 und 0,0810 H_2O.

Berechnet: 70,59 % C
6,96 % H
Gefunden: 70,79 % C
7,22 % H.

Die Salze des 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Aminopyrazols werden genau erhalten, wie die des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Aminopyrazols.

Das salzsaure Salz

bildet feine, weisse Krystalle, die in wasserfreiem Äther unlöslich sind, sich jedoch in Alkohol und Wasser leicht lösen. Es schmilzt bei 70°.

Chlorbestimmung:

0,1320 Substanz gaben 0,0850 AgCl.
Berechnet: 15,88 % Cl.
Gefunden: 15,90 % Cl.

Das Pikrat

bildet gelbe, voluminöse Krystalle, die bei 137 bis 138° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in warmen Wasser, unlöslich in Äther.

Stickstoffbestimmung:

0,1376 gr Substanz ergaben 24,4 mm N. bei 12° nur 740 mm Druck.

Berechnet: 20,14 % N.
Gefunden: 20,42 % N.

Eisenbestimmung:

0,0808 gr Substanz gaben 0,0104 Fe_2O_3.

Berechnet: 9,49 % Fe.
Gefunden: 9,63 %.

1-Nitrophenyl-3-4-Dimethyl-5-Aminopyrazol.

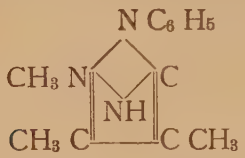
Diese Verbindung wurde hergestellt, wie das 1 Nitrophenyl-3-Methyl-4-Aminopyrazol. Sie ist gelb, schmilzt bei 87° und löst sich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Stickstoffbestimmung:

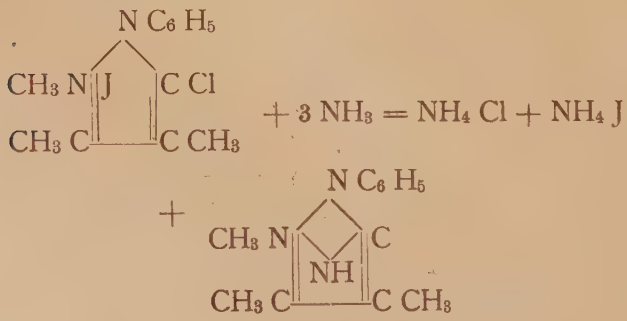
0,1004 gaben 21,4 ccm N bei 22° und 754 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
24,13% N.	23,95% N.

1-Phenyl-2-3-4-Trimethyl-2-5-Iminopyrazol.

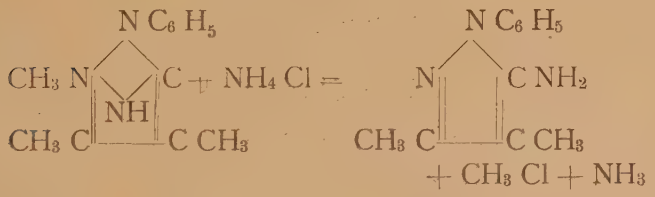


Während sich beim Erhitzen des Jodmethylats des 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Chlorpyrazols mit Ammoniak bei höherer Temperatur Aminopyrazol bildet, wirkt Ammoniak beim Erhitzen auf 130—140° während sechs Stunden nur unter Bildung des 1-Phenyl-2-3-4-Trimethyl-2-5-Iminopyrazol nach folgender Gleichung:



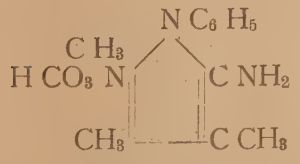
Der Inhalt der Einschmelzröhren wurde mit Natronlauge versetzt, das ausgeschiedene Öl mit Benzol aufgenommen und die Benzollösung mit Kalihydrat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb eine gelblichrote, dicke, ölige Base, die beim Aufbewahren unter Kohlensäureaufnahme allmählich fest wurde.

Mit NH_4Cl im Reagensglas erhitzt, tritt der Geruch nach aliphatischen Aminen auf und es bildet sich quantitativ 1-Phenyl-3-4-Dimethyl-5-Aminopyrazol. Dieses letztere extrahiert man mit Äther, den Äther verdunstet man und reibt das zurückbleibende Öl mit einigen Tropfen Toluol, wobei es schnell erstarrt. Die Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



wobei ein Teil des Chlormethyls mit Ammoniak aliphatische Amine bildet.

Das Carbonat der Base
1-Phenyl-2-3-4-Trimethyl-2-5-Iminopyrazol



wurde erhalten durch Aufbewahren der Base im Exsiccator über Kohlensäure Um es rein herzustellen, löst man das Carbonat schnell in absolutem Alkohol und fügt wasserfreien Äther hinzu; dabei fällt das Carbonat als weisse, schwach rötliche, pulvrige Masse aus, die man schnell auf einem Filter sammelt und auf einer Tonscherbe im Exsiccator trocknet. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, nimmt es bei 130° rote Färbung an und ist bei 150° zersetzt.

Stickstoffbestimmung:

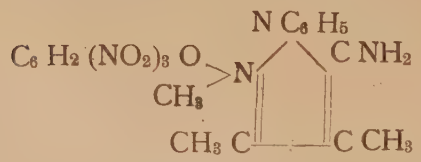
0,0514 Substanz gaben 7,6 ccm N bei 22° und 7,41 mm.

Berechnet 16,00% N. Gefunden: 16,14% N.

Das Pikrat der Base

fällt aus wässriger Lösung auf Zusatz wässriger Pikrinsäurelösung aus und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Es schmilzt bei 112° und besitzt die Formel:



Stickstoffbestimmung:

0,0706 gr Substanz gaben 12,4 ccm N bei 22° nur 753 mm.

Berechnet: 19,53% N. Gefunden: 19,68%.

Das Platinsalz fällt aus salzsaurer Lösung beim Versetzen mit Platinchloridlösung aus. Es krystallisiert aus Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure in roten Nadeln, die bei 280° schmelzen und besitzt die Zusammensetzung:

$(C_{12} H_{15} N_3 . HCl)_2 Pt Cl_4$.

Platinbestimmung:

0,1912 gr Substanz gaben 0,0454 Pt.

Berechnet: 24,01 % Pt. Gefunden: 23,74 %.

Einwirkung primärer, aliphatischer Amine auf Antipyrinchlorid.

Zu 8,0 gr absolut trocknem Antipyrinchlorid, das sich in einem Einschmelzrohr befand und durch Eis gekühlt wurde, brachte ich 5 gr wasserfreies Äthylamin. Nach dem Zuschmelzen entstand, sobald die Röhre aus dem Eiswasser genommen wurde, eine lebhafte Reaktion unter bedeutender Wärmeentwickelung, indem das Antipyrinchlorid verschwand und ein gelbliches, homogenes Öl entstand. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rohr durch eine Kältemischung abgekühlt und dann geöffnet.

Mittels eines gebogenen Rohres wurde nun das Einschmelzrohr mit einer geeigneten Vorlage, die von einer Kältemischung umgeben war, in Verbindung gebrach und das überschüssige Äthylamin abdestilliert

Das zurückbleibende dicke, gelbe Öl wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis es nach dem Erkalten nicht mehr nach Amin roch, Dann wurde es im Exsiccator einige Tage aufbewahrt. Die qualitative Analyse liess vermuten, dass sich im wesentlichen nur eine Doppelverbindung gebildet habe, bestehend aus einem Mol. Amin und einem Mol. Antipyrinchlorid. Mit Natronlauge entwickelte sich

schon in der Kälte reichlich Äthylamin. In Wasser löste sich das Öl leicht auf und gab nicht die Antipyrinreaktion. Die wässrige Lösung wurde mit Äther geschüttelt. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers in ganz geringer Menge ein stark basisches Öl, welches sich als das noch zu besprechende 2-5-Äthyliminopyrin erwies.

Die quantitative Analyse ergab folgende Zahlen, die ebenso wie für die Annahme einer Doppelverbindung auch für ein Gemisch von salzsaurem Äthylamin und salzsaurem Äthyliminopyrin sprechen.

Chlorbestimmung:

0,4404 Substanz gaben 0,4020 AgCl.

Berechnet: 24,05 % Cl.

Gefunden: 22,57 %.

Stickstoffbestimmung:

0,0888 Substanz gaben 11,4 ccm N bei 16 ° und 762 mm Druck.

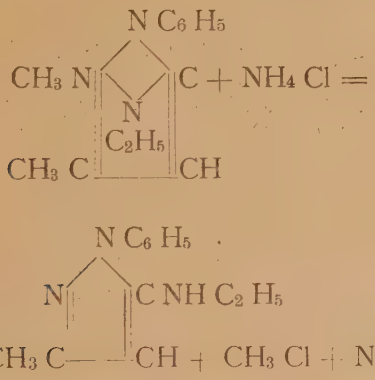
Berechnet: 14,58 % N.

Gefunden: 14,98 %.

Erhitzt man Antipyrinchlorid mit Äthylamin 6 Stunden auf 150 °, so resultiert ein ganz anderer Körper in Form eines gelben Oles. Derselbe wurde in Wasser eingetragen. Er löst sich nicht darin, sondern erteilt dem Wasser eine milchige Trübung; das unveränderte Antipyrinchlorid geht in Lösung. Nach kurzem Erwärmen wurde das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit kohlensaurem Kali getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb nun ein gelbliches Öl, von eigentüm-

lichem, an Äthylamin erinnerndem Geruche; es destillierte unter gewöhnlichem Drucke bei 315° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Ganz analog, wie sich aus Ammoniak und Antipyrinchlorid bei Temperaturen von über 150° Aminopyrin bildet, ist auch hier die Bildung von Äthylaminopyrin aus dem intermediär gebildeten Äthyliminopyrin vor sich gegangen.

Die Umsetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken, wenn man der Einfachheit halber für salzsaures Amin Salmiak in die Gleichung schreibt:



Das abgespaltene Chlormethyl wird wahrscheinlich zum Teil mit überschüssigem Amin unter Bildung von salzsaurem Methyl-Äthylamin zusammentreten.

Äthylaminopyrin reagiert nicht auf Lakmus; es löst sich auf Zugabe von Salzsäure leicht in Wasser und bildet dann mit Sublimatlösung ein weisses Doppelsalz.

Stickstoffbestimmung:

0,0610 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet: 20,9 % N. Gefunden: 20,82 %.

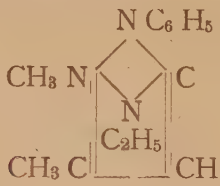
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1204 Substanz gaben 0,3180 CO_2 und 0,0810 H_2O.

Berechnet: C 71,64 %. Gefunden: C 72,00 %.
H 7,46 %. H 9,47 %.

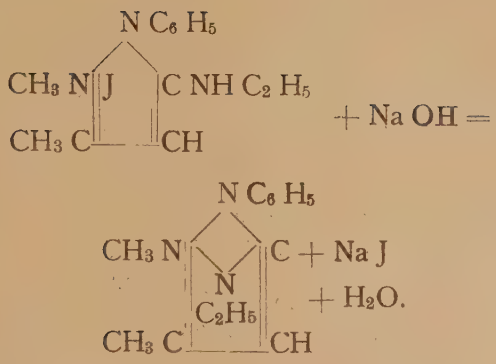
Zur Überführung des 5-Äthylaminopyrazols in das

1-Phenyl-2-3-Dimethyl-2-5-Äthiliminopyrin



stellte ich zunächst das Jodmethylat des Äthylaminopyrins her, indem ich 5 g Äthylaminopyrin mit 10 g Jodmethyl 6 Stunden auf 110° erhitzte Das gebildete dicke rotbraune Öl löste ich in absoluten Alkohol und liess die Lösung in trocknen Äther tropfen. Das Jodmethylat schied sich als dickes, rotes Öl aus, welches weder nach wiederholtem Behandeln mit Äther, noch nach langem Aufbewahren im Exsicciator fest wurde. Deshalb wurde dieses ölige Jodmethylat direkt mit Natronlauge behandelt und die abgeschiedene Base mit Benzol extrahiert.

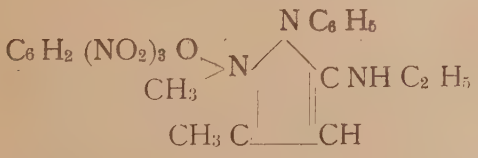
Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Der Benzolauszug wurde mit Kalihydrat getrocknet; nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Benzols hinterblieb eine ölige Base, die rotes Lakmuspapier intensiv bläut und begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht. Der Körper ist identisch mit dem von Stolz erhaltenen 1 Phenyl-2-3-Dimethyl-5-Äthyliminopyrin.

Denselben Körper erhielt ich aus Antipyrinchlorid und Äthylamin, in geringer Menge bei gewöhnlicher Temperatur, in besserer Ausbeute bei 6stündigem Erhitzen im Wasserbad. Das überschüssige Amin wurde abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und die Base mit Benzol ausgezogen. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Benzollösung scheidet sich das Carbonat der Base ab.

Das Pikrat der Base



fällt aus einer wässrigen Lösung der Base auf Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung aus. Es lässt sich mit verdünntem Alkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 109°.

Stickstoffbestimmung:

0,0856 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 25° und 761 mm Druck.

Berechnet: 18,92 % N.
Gefunden: 18,45 % N

Das Platinsalz

welches aus Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen conc. Salzsäure umkrystallisiert wurde, stellt dunkelrote, harte Krystalle vor, die bei 190° schmelzen.

Platinbestimmung:

0,1502 g Substanz gaben 0,0350 g Platin.

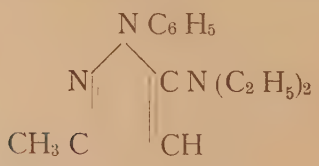
Berechnet: 23,21 % Pt.
Gefunden: 23,30 %

entsprechend der Zusammensetzung:

$(C_{13}H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$.

Einwirkung sekundärer, aliphatischer Amine auf Antipyrinchlorid.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Diäthylaminopyrazol.



Zehn Gramm Antipyrinchlorid wurden mit einem grossen Überschuss von Diäthylamin versetzt und 12 Stunden auf 150° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das Rohr zeigte nach dem Erkalten schwachen Druck und das entwickelte Gas brannte mit grüngesäumter Flamme. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation vom überschüssigen Amin befreit und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das in Wasser unlösliche oder schwerlösliche, in grosser Menge sich abscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, welches bei 265 bis 300° überging. Es bestand aus einem in verdünnter Salzsäure löslichen und einem darin unlöslichen Körper.

Zur Trennung wurde das Destillat mit Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure im Scheidetrichter geschüttelt. Dabei schied sich der in Salzsäure unlösliche Körper als gelbliches Öl unten im Scheidetrichter ab und konnte leicht abgelassen werden.

Die salzsaure Lösung wurde zur vollkommenen Entfernung von Spuren der unlöslichen Verbindung mit Äther ausgeschüttelt.

Der in Salzsäure unlösliche Körper erwies sich als 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazol und war aus Antipyrinchlorid entstanden durch Abspaltung von Chlormethyl.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit NaOH schied sich in reichlicher Menge ein gelb-

liches Öl ab. Dieses wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Kalihydrat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein öliger Körper, welcher konstant bei 306—307° überging (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Mit Wasser geschüttelt, erteilt die Verbindung dem Wasser keine alkalische Reaktion; wohl aber wird Lakmuspapier gebläut, wenn es mit dem Körper betupft wird. Der Analyse nach erwies sich die Verbindung als 1-Phenyl-3-Methyl-5-Diäthylaminopyrazol und war unter Abspaltung von Chlormethyl aus dem Antipyrinchlorid entstanden.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,0824 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 20° und 755 mm Druck.

Berechnet; 19,34 % N. Gefunden: 18,45 %.

II. 0,0884 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 20° und 760 mm Druck = 18,32 % N.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1012 g Substanz gaben 0,2726 CO_2 und 0,0762 H_2O.

Berechnet: C 73,37 %. Gefunden: C 73,41 %.
H 8,30 %. H 8,37 %.

Platinsalz.

Die wässrige, salzsaure Lösung des 1-Phenyl. 3-Methyl-5-Diäthylaminopyrazols gab mit Platinchloridlösung ein in rotgelben Schuppen krystallisierendes Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$(C_{14} H_{19} N_3 HCl)_2 PtCl_4$.

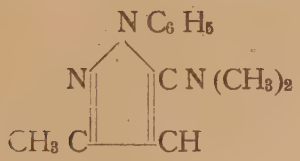
Es wurde aus Alkohol, welchem einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt waren, umkrystallisiert. Smp. 167—169°.

Platinbestimmung:

0,1506 g Substanz gaben 0,0334 g Platin.

Berechnet: 22,46 % Pt. Gefunden: 22,17 %.

1-Phenyl-3-Methyl-5-Dimethylaminopyrazol.



10 g Dimethylamin, welches durch eine Kältemischung, bestehend aus Eis und Kochsalz, gekühlt war, wurden in ein Einschmelzrohr gebracht, in dem sich 5,0 g Antipyrinchlorid befanden und welches gleichfalls durch eine Kältemischung gekühlt wurde. Nach dem Zuschmelzen wurde das Rohr 12 Stunden auf 150° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde genau behandelt, wie bei der Darstellung des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Diäthylaminopyrazols.

Ich erhielt so ein schwach gelblich gefärbtes Öl, welches bei 297° unter gewöhnlichem Druck siedete (Quecksilberfaden ganz in Dampf).

Wie sein Homologes ist es in Wasser kaum löslich und erteilt demselben keine alkalische Reaktion. Direkt auf rotes Lakmuspapier gebracht, bläut es dasselbe.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1622 Substanz gaben 0,4260 CO_2 und 0,1026 H_2O.

Berechnet: C 71,64 % H 7,46 %

Gefunden: C 71,57 % H 7,02 %.

Stickstoffbestimmung:

0,0870 Substanz gaben 16,2 ccm N bei 25° und 762 mm.

Berechnet: N 20,90 %. Gefunden: 20,80 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge und freundliche Unterstützung auch an dieser Stelle zu danken.